

Über die katalytische Spaltung von Azetalen an Aluminiumoxyd II

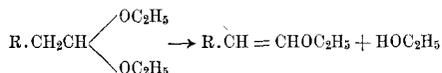
Von

FRITZ SIGMUND und SIEGMUND HERSCHDÖRFER

Aus dem Analytischen Universitäts-Laboratorium in Wien

(Vorgelegt in der Sitzung am 2. Juli 1931)

Die Abspaltung von Alkohol aus Azetalen am Tonkatalysator bei Temperaturen von 180—250° wurde in früheren Untersuchungen des einen von uns an einer Reihe von Aldehyd- und Ketonazetalen studiert¹. Es trat in allen Fällen Spaltung im Sinne der Gleichung:



unter Bildung ungesättigter Äther ein.

Von allen untersuchten Azetalen erlitt einzig das Benzaldehyddiäthylazetal keine Spaltung. Es war dies auch vorauszusehen, da in diesem Falle an das der Carbonylgruppe benachbarte C-Atom kein Wasserstoffatom gebunden ist. Interessant ist, daß nach der Methode von CLAISEN² nur schwer spaltbares Azetaldehyddiäthylazetal katalytisch leicht und mit guter Ausbeute (zirka 60%) zerlegt werden konnte. Beim Azetophenondimethylazetal und beim Azetophenon-*n*-propylazetal konnte eine teilweise Zersetzung schon beim Destillieren beobachtet werden.

Es war nun von Interesse, zunächst festzustellen, ob und wie diese Reaktion durch reines Aluminiumoxyd bewirkt wird, dessen hervorragende Fähigkeit, Wasser abzuspalten, aus vielen Untersuchungen bekannt ist. Weiter sollte der Reaktionsverlauf bei komplizierter gebauten Azetalen ungesättigter Aldehyde studiert werden.

Wir haben daher für unsere Versuche ein, wie im experimentellen Teil genauer beschrieben, sorgfältig gereinigtes und bei 300° getrocknetes Aluminiumoxyd als Katalysator benützt.

¹ F. SIGMUND und G. MARCHART, *Monatsh. Chem.* 48, 1927, S. 267 ff., bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 136, 5. u. 6., 1927, S. 267 ff.; F. SIGMUND und R. UCHANN, *Monatsh. Chem.* 51, 1929, S. 234 ff., bzw. *Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b)* 137, 10, 1928, S. 1186 ff.

² *Ber. D. ch. G.* 29, S. 1005; *Ber. D. ch. G.* 31, S. 1019.

Es zeigte sich, daß dieses Oxyd infolge seiner größeren Oberfläche ähnlich wie Ton, aber in viel größerem Maße, einen Teil der darübergeleiteten Substanzen zurückhält. Es ist in keinem Falle gelungen, eine auch nur annähernd quantitative Kondensatausbeute zu erhalten. Bemerkenswert ist auch, daß der mit einer Substanz gesättigte Katalysator noch andere Substanzen in beträchtlicher Menge adsorbieren kann.

Für den ersten Versuch wählten wir das bereits früher gespaltene Önantholdi-*n*-propylazetal. Es sollte vorerst an einer Substanz bekannten Verhaltens die Einwirkung des voraussichtlich viel wirksameren Aluminiumoxydkatalysators untersucht werden. Es bestand ja die Möglichkeit, daß durch ihn eine weitergehende Spaltung, d. h. die Abspaltung eines zweiten Alkohols und Bildung eines Azetylderivats eintreten könnte. Das Experiment bestätigte nur die früheren Beobachtungen. Wir erhielten gleichfalls als Spaltprodukte Amylvinylpropyläther und *n*-Propylalkohol. Die Bildung eines Kohlenwasserstoffes konnte nicht nachgewiesen werden.

Nun untersuchten wir das Verhalten des Zitronellaldiäthylazetals. HARRIES³ teilt mit, daß er neben dem Zitronellaldimethylazetal auch das Diäthylazetal dargestellt habe; diesbezüglich angekündigte nähere Angaben waren in der Literatur nicht auffindbar.

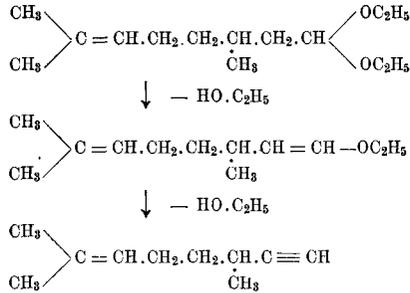
Wir gewannen dieses Azetal vom Kp. 118—121° (10 mm) durch sinngemäße Anwendung der Methode von CLAISEN bei Einwirkung von Orthoameisensäureäthylester auf Zitronellal.

Es wurde in mehreren Portionen bei 250° über den Katalysator geleitet und ging, wie aus den Analysen eindeutig hervor geht, *sofort in einen Kohlenwasserstoff C₁₀H₁₆ über*. Es zeigt sich also, daß in diesem Falle 2 Moleküle Alkohol abgespalten werden und der etwa primär entstandene Äther unter den Versuchsbedingungen nicht beständig ist.

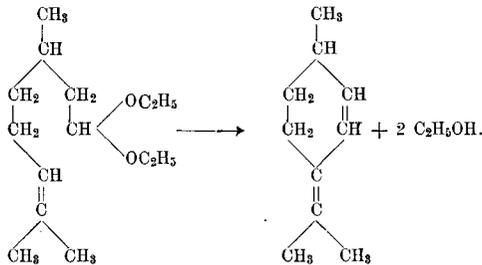
Die genaue Struktur des gebildeten Kohlenwasserstoffes — namentlich bezüglich der Lage der Doppelbindungen — zu ermitteln, war nicht möglich.

Es konnte zunächst aus Analogiegründen angenommen werden, daß die Reaktion unter weiterer Spaltung des intermediär gebildeten Äthers schließlich zu einem Azetylderivat führt.

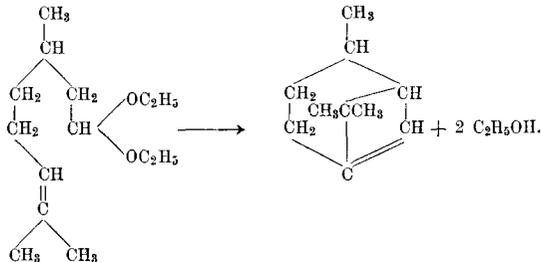
³ Ber. D. ch. G. 33, S. 857.



Mit alkoholischer Silbernitratlösung war nun die Anwesenheit einer Methingruppe nicht nachzuweisen. Ebenso sprach der Umstand, daß das Produkt nur zwei Bromatome aufzunehmen fähig war, gegen einen derartigen Reaktionsverlauf. Die große Tendenz des Zitronellals und seiner Derivate zum Ringschluß legt die Annahme eines solchen nahe, er wäre nun in folgendem Sinne möglich.



Ein Derivat dieses Kohlenwasserstoffes ist wohl bekannt⁴, über ihn selbst fehlen nähere Angaben. Immerhin ist es denkbar, daß bei diesem System konjugierter Doppelbindungen nur zwei Atome Brom aufgenommen werden. Natürlich besteht auch die Möglichkeit der Bildung eines Doppelringes etwa in folgendem Sinne:

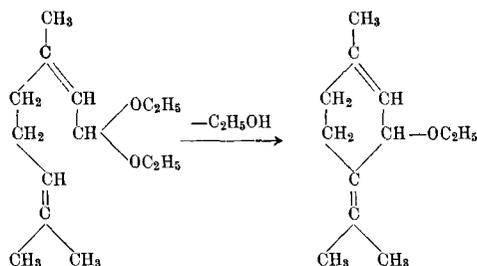


⁴ BEILSTEIN V., S. 133, System Nr. 457,17; AUWERS, Ber. D. ch. G. 42, S. 4901; KLAGES, Ber. D. ch. G. 32, S. 2565.

Diese dem α -Pinen ähnliche Substanz ist bisher nicht aufgefunden worden.

Eine weitere Erschwerung der Bestimmung der Lage der Doppelbindung war dadurch gegeben, daß der abgespaltene Alkohol teilweise dehydriert wurde und der so entstandene Wasserstoff sich — wie aus den Analysen zu entnehmen ist — vermutlich an die Doppelbindung angelagert hatte. Es lag somit ein Gemisch der Kohlenwasserstoffe $C_{10}H_{16}$ und $C_{10}H_{18}$ vor, das nicht getrennt werden konnte und eine *genaue Bestimmung* der Struktur unmöglich machte.

Als weiteres Beispiel sollte das Zitraldiäthylazetal dienen. Bei Versuchen, es nach CLAISEN'S Methode darzustellen, zeigte es sich, daß das wohl intermediär gebildete Azetal sich schon im Laufe der Synthese zersetzt und man an seiner Stelle einen Äther $C_{12}H_{20}O$ vom Kp. 110—113° (9 mm) erhält, der vermutlich durch Alkoholabspaltung aus dem Azetal entstanden ist. Für diesen Äther kann, gleichfalls im Hinblick auf die große Neigung der Zitralderivate zum Ringschluß, folgende Struktur angenommen werden ⁵:

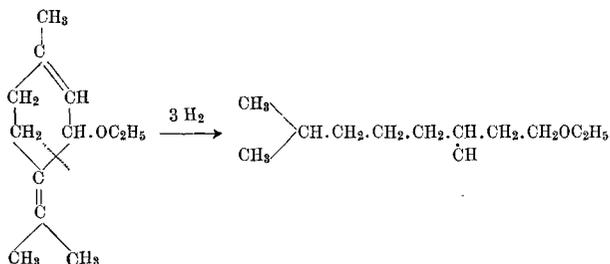


Es spricht vor allem der Umstand für die Ringstruktur, daß die Substanz nur die zwei Doppelbindungen entsprechende Menge Brom aufnimmt. Bei der katalytischen Hydrierung nach WILLSTÄTTER werden zunächst vier Wasserstoffatome schnell aufgenommen, zwei weitere in viel langsamerem Tempo, was den Schluß zuläßt, daß sie zur Ringsprengung dienen*.

Das hydrierte Produkt ist, wie aus den Analysen eindeutig hervorgeht, der bisher unbekannte Äthyläther des 2, 6-Dimethyloktanols.

⁵ Der diesem Äther zugrunde liegende Alkohol ist bekannt. VERLEY, Bull. soc. chim [3] 21, S. 409.

* Siehe Formel S. 272.



Der bei der Azetalisierung gebildete *ungesättigte* Äther wurde über das Aluminiumoxyd geleitet und gab unter weiterer Alkoholabspaltung einen Kohlenwasserstoff von der Bruttoformel $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$. Es ist bekannt, daß der diesem Äther zugrunde liegende Alkohol bei Gegenwart von wasserabspaltenden Mitteln in Zymol übergeht. Bei Alkoholabspaltung waren daher auch hier Verschiebungen der Doppelbindungen in diesem Sinne zu erwarten. Der erhaltene Kohlenwasserstoff $\text{C}_{10}\text{H}_{14}$ konnte auf Grund von Kp. und Analysen (Näheres im Experimentellen Teil) als *p*-Zymol identifiziert erscheinen.

Experimenteller Teil.

Apparatur.

Es wurde die bei den früheren Untersuchungen⁶ benützte Apparatur verwendet. Als Verbesserung sei angeführt, daß das Thermometer sich in einer Schutzhülse aus Jenaer Glas befand, da die Erfahrung gelehrt hatte, daß beim Füllen des Rohres mit dem Katalysator das Thermometer leicht beschädigt wird. Zwischen die Waschflaschen für den Stickstoff (gefüllt mit KOH, KMnO_4 und H_2SO_4) und das Rohr wurde ein U-Rohr mit Natronkalk geschaltet. Das Reaktionsrohr aus Quarz wurde mit reinem Aluminiumoxyd gefüllt.

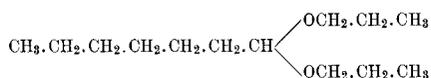
Darstellung des reinen Aluminiumoxyd-Katalysators.

1000 g Aluminiumnitrat wurden in etwa 14 l Wasser aufgelöst und mit Ammoniak versetzt. Der Niederschlag wurde vorerst einigemal durch Dekantieren gewaschen, dann in Dialysierschläuche gefüllt und mit destilliertem Wasser so lange dialysiert,

⁶ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 267 ff., 51, 1929, S. 234 ff., bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien 136, 1927, S. 267 ff., 137, 1928, S. 1186 ff.

bis im Dialysierwasser durch NESSLERSCHEs Reagens kein Ammoniak nachweisbar war. (Dazu war 7—8maliges Wasserwechseln nötig.) Nun wurde der Niederschlag abfiltriert und im Trockenschrank bei zirka 150° getrocknet. Die nach dem Trocknen körnige Substanz wurde in das Quarzrohr der geeichten Apparatur eingefüllt und so lange auf 300° erhitzt, bis kein Wasser mehr abgegeben wurde.

Önantholdi-*n*-Propylazetal.



Dieses zuerst von SIGMUND und MARCHART⁷ dargestellte Azetal wurde wie dort beschrieben, nach der Methode von E. FISCHER gewonnen. Aus 200 g absolutem *n*-Propylalkohol, 1% HCl-Gas enthaltend, und 50 g frisch destilliertem Önanthol wurden 75 g reines Önantholdi-*n*-propylazetal vom K. P. 108—113° (10 mm) erhalten.

Versuch I.

30 g Önantholdi-*n*-propylazetal wurden bei 250° durchgeleitet. Die Durchleitungsgeschwindigkeit war 6 cm³ pro Stunde. Die Kondensatabeute betrug 19 g (63%).

I. Destillation.

- I. Siedebeginn 70°: 100—150°: 5.5 g;
- II. 150—220°: 8 g;
- III. 220—300° (unzersetzt): 3.3 g.

II. Destillation.

- I. 62—90°;
- II. 90—110°;
- III. 110—168°;
- IV. 168—200° (4.8 g);
- V. über 200°.

Fraktion IV wurde weiter gereinigt und ergab 3.5 g analysenreiner Substanz vom K. P. 185—189°.

0.2356 g gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.576° C, entsprechend $M = 157.6$.

0.4021 g gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.003° C, entsprechend $M = 154.6$.

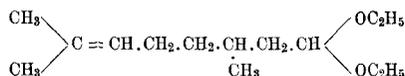
Ber. für Amylvinyl-propyläther (1-propoxy-1-Hepten) C₁₆H₂₆O :
 $M = 156.16$.

⁷ Monatsh. Chem. 48, 1927, S. 281, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 136, 1927, S. 281.

Da erfahrungsgemäß durch frischen Katalysator Substanz in größerer Menge zurückgehalten wird, wurde eine zweite Portion Azetal durchgeleitet, die auch eine etwas bessere Kondensatausbeute gab. Es wurden bei 250° 29.7 g Azetal durchgeleitet und 23 g (77.4%) Kondensat erhalten.

Es erwies sich im Laufe der weiteren Versuche, daß das reine Aluminiumoxyd infolge seiner größeren Oberfläche eine viel größere Adsorptionswirkung ausübt als der früher benützte Tonkatalysator.

Zitronellaldiäthylazetal.



Die Darstellung des Zitronellaldiäthylazetals führten wir nach der Methode von CLAISEN⁸ aus. Die Mengenverhältnisse von Zitronellal und Alkohol sowie die Kochzeit wurden vielfach variiert, um die günstigsten Reaktionsbedingungen zu ermitteln. Die beste Ausbeute wurde bei folgender Arbeitsweise erhalten: 100 g frisch destillierter Ortho-Ameisensäureester, 82 g frisch destilliertes Zitronellal und 85—100 g Alkohol werden unter Zusatz von 1.2 g Ammonchlorid eine Stunde lang gekocht. Das anfangs fast farblose Gemenge färbt sich nach und nach intensiv rot. Nun wird der Alkohol bis 82° abdestilliert, der Rückstand in kaltes Wasser gegossen und nach Abscheidung der Schichten im Schütteltrichter getrennt. Die wässrige Schichte wird nun mehrmals ausgeäthert, die Ätherauszüge zum abgechiedenen Produkt hinzugefügt und mit Pottasche getrocknet. Der Äther wird abdestilliert und das Azetal im Vakuum rektifiziert. Die Ausbeute schwankte zwischen 35—40% der Theorie.

Das Zitronellaldiäthylazetal ist eine schwach gelb gefärbte Flüssigkeit von dem Zitronellal nur wenig ähnlichem Geruch. K. P._{10 mm} = 118—121° C; Dichte_{17°} = 0.8644; $\alpha_D^{17} + 3.89^\circ$.

0.1782 g	Substanz	ergaben	0.1967 g	H ₂ O,	entsprechend	12.35% H
0.1782 g	„	„	0.4802 g	CO ₂ ,	„	73.49% C
0.1977 g	„	„	0.2158 g	H ₂ O,	„	12.22% H
0.1977 g	„	„	0.5321 g	CO ₂ ,	„	73.4% C.
		Ber. für	C ₁₀ H ₁₈	(OC ₂ H ₅) ₂ :	H	12.36, C 73.62%.

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN.

0.3137 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.535°, entsprechend $M = 226$.

0.8883 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.530°, entsprechend $M = 224$.

Ber. für C₁₄H₂₈O₂ $M = 228.2$.

⁸ Ber. D. ch. G. 40, S. 3906.

Bromaddition.

1.07 g Substanz wurden in zirka 10 cm³ reinem, über CaCl₂ getrocknetem Chloroform gelöst und tropfenweise mit Brom bis zur bleibenden Braunfärbung versetzt. Es wurden 0.79 g Brom verbraucht. (Berechnet für eine Doppelbindung: 0.75 g Brom.)

Auf Grund dieser Analysen kann die dargestellte Substanz als reines Zitronellaldiäthylazetal identifiziert erscheinen.

Bei Vorversuchen in einer etwas veränderten Apparatur wurden in drei Portionen insgesamt 67 g dieses Azetals bei 250° durchgeleitet. Die gesamte Kondensatausbeute betrug 26.9 g. Das Kondensat wurde mehrfach fraktioniert, und dabei in der Hauptsache eine niedriger siedende Fraktion, 74—80°, und ein höher siedendes Produkt, 165—173°, erhalten.

In der früher beschriebenen Apparatur wurden nun 15.9 g Azetal bei 250° durchgeleitet. Die Kondensatausbeute betrug 10 g (63%), davon 6.5 g Fraktion 165—173° (68% der Theorie).

Die niedriger siedende Fraktion wurde nach weiterer Reinigung als Äthylalkohol erkannt.

Da im Vorlaufe Azetaldehyd durch *p*-Nitrophenylhydrazin und FEHLINGSCHES Lösung nachgewiesen wurde, kann angenommen werden, daß der abgespaltene Alkohol teilweise dehydriert wurde und der freie Wasserstoff sich an die Doppelbindungen anlagerte, so daß nunmehr ein Gemenge der Kohlenwasserstoffe C₁₀H₁₆ und C₁₀H₁₈ erhalten wurde, wofür die nachstehenden Analysenergebnisse der höher siedenden Fraktion sprechen, die nach wiederholter Destillation von 170—172° übergang.

0.1236 g	Substanz gaben	0.1332 g	H ₂ O,	entsprechend	12.51% H
0.1236 g	„	„	0.3957 g	CO ₂ ,	„ 87.32% C
0.1211 g	„	„	0.1347 g	H ₂ O,	„ 12.44% H
0.1211 g	„	„	0.3880 g	CO ₂ ,	„ 87.38% C
	Ber. für C ₁₀ H ₁₆ :		H 11.85,	C 88.15%.	
	Ber. für C ₁₀ H ₁₈ :		H 13.13,	C 86.87%.	

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN.

0.3110 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.868°, entsprechend $M = 138$.

0.6019 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.669°, entsprechend $M = 139$.

Ber. für C₁₀H₁₆: $M = 136.13$.

Ber. für C₁₀H₁₈: $M = 138.14$.

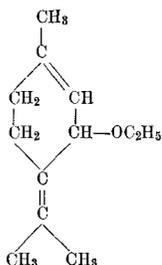
Bromaddition der Fraktion 165—173°.

0.5691 g Substanz addierten in Chloroform 0.73 g Brom (übertitriert).

Ber. für C₁₀H₁₆: 0.668 g pro Doppelbindung.

Katalytische Hydrierung nach WILLSTÄTTER.

2.31 g Substanz wurden in 15 cm³ absolutem Alkohol unter Zusatz von 0.5 g Platinmohr hydriert. Es wurde rasch die ungefähr zwei Wasserstoffatomen entsprechende Menge H₂ aufgenommen (420 cm³), dann wurden nur ganz geringe Mengen (20—40 cm³ pro Tag) verbraucht. Eine Hydrierung in Eisessig ergab das gleiche Resultat. Hier wurden von 2.31 g Substanz in 10 cm³ Eisessig + 0.3 g Platinmohr schnell 450 cm³ Wasserstoff verbraucht, dann nur geringe Mengen aufgenommen.



Es wurde versucht, nach derselben Methode wie beim Zitronellal auch das Zitral zu azetalisieren. Auch bei kurzer Kochdauer (10 Minuten) färbte sich das Reaktionsgemisch dunkelrot und ergab mit 64—70%iger Ausbeute eine Substanz, die, wie sich aus dem folgenden ergibt, ein Äther ist, der durch Alkoholabspaltung aus dem intermediär gebildeten Azetal entsteht.

Destillation des Reaktionsgemenges im
Vakuum (9 mm).

- I. 45—90°;
- II. 90—113—115°;
- III. 115—121°.

Fraktion II wurde wiederholt gereinigt und ergab ein Produkt vom K. P. 110—113° (9 mm).

Der Äther ist eine schwach gelb gefärbte Substanz von wenig intensivem Geruch. Bei längerem Stehen an der Luft verharzt er zu einer gelben glasigen Masse, die sich in Alkohol nur langsam auflösen läßt.

Verbrennung der Fraktion von 110—111.5° (9 mm).

(Gewonnen aus Fraktion 110—113°.)

0.1643 g	Substanz	gaben	0.1625 g	H ₂ O,	entsprechend	11.07%	H
0.1643 g	„	„	0.4784 g	CO ₂	„	79.41%	C
0.1910 g	„	„	0.1896 g	H ₂ O	„	11.11%	H
0.1910 g	„	„	0.5567 g	CO ₂	„	79.5%	C.

Ber. für C₁₀H₁₅OC₂H₅ : H 11.19, C 79.93%.

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN.

0.3041 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.640°, entsprechend $M = 183.1$.

0.9835 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 2.065°, entsprechend $M = 183.6$.

Ber. für $C_{10}H_{15}OC_2H_5$: $M = 180.16$.

Äthoxylbestimmung nach ZEISEL.

0.1958 g Substanz gaben 0.2511 g AgJ, entsprechend 24.6% C_2H_5O

0.2323 g „ „ 0.3016 g AgJ, „ 24.9% C_2H_5O .

Ber. für $C_{10}H_{15}OC_2H_5$: C_2H_5O 25%.

Bromaddition.

0.1591 g Substanz addierten in Chloroform 0.29 g Brom. Berechnet 0.1416 g Brom pro Doppelbindung für $C_{10}H_{15}OC_2H_5$. Bemerkenswert ist, daß die Lösung sich bei Bromzusatz intensiv grün färbt, so daß die Addition durch Tüpfeln auf Jodkalistärkepapier verfolgt werden muß. Die gesättigte Substanz ist wieder farblos.

Katalytische Hydrierung nach WILLSTÄTTER.

6.95 g Substanz wurden in 35 cm^3 abs. Alkohol unter Zusatz von 1 g Platinmohr⁹ hydriert. Es wurde sehr schnell die zwei Doppelbindungen entsprechende Menge Wasserstoff addiert (1900 cm^3 bei 15° und 753 mm in drei Stunden), dann wurde langsam die einer weiteren Doppelbindung entsprechende Menge aufgenommen (in zwei Tagen). Insgesamt wurden 2838 cm^3 Wasserstoff verbraucht. Eine weitere Wasserstoffaufnahme konnte nicht festgestellt werden. Die für drei Doppelbindungen berechnete Menge beträgt bei 15° und 753 mm 2811 cm^3 . Es wurde dann vom Katalysator abfiltriert und mit absolutem Alkohol nachgewaschen, der Alkohol abgedampft und die Substanz rektifiziert.

I. Alkohol bis 100°;

II. 100—203° (wenige Tropfen);

III. 203—206—208° (6.5 g).

Fraktion III. ergab bei neuerlicher Destillation ein reines Produkt vom K. P. 206—208°. Die Substanz ist wasserklar, farblos, nur schwach riechend, dünnflüssig.

Verbrennung der Fraktion 206—208°.

0.1369 g Substanz gaben 0.1722 g H_2O , entsprechend 14.08% H

0.1369 g „ „ 0.3869 g CO_2 , „ 77.08% C

0.2019 g „ „ 0.2509 g H_2O , „ 13.91% H

0.2019 g „ „ 0.5696 g CO_2 , „ 76.94% C.

Ber. für den aliphatischen Äther $C_{10}H_{21}OC_2H_5$: H 14.08, C 77.33%.

⁹ WILLSTÄTTER, Ber. D. ch. G. 23, S. 289; 45, S. 1472. SIGMUND, Monatsh. Chem. 49, 1928, S. 276, bzw. Sitzb. Ak. Wiss. Wien (II b) 137, 1928, S. 276.

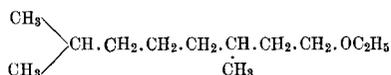
Äthoxylbestimmung nach ZEISEL

0.2025 g Substanz gaben 0.2540 g AgJ, entsprechend 24.06% C₂H₅O.
Ber. für C₁₀H₂₁OC₂H₅: C₂H₅O 24.18%.

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN.

0.1708 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.359°, entsprechend $M = 183.4$.
0.3794 g Substanz gaben in 13.23 g Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.780°, entsprechend $M = 187.5$.
Ber. für C₁₀H₂₁OC₂H₅: $M = 186.22$.

Die Analysenwerte sprechen dafür, daß die bei der Hydrierung erhaltene Substanz den bisher nicht beschriebenen Äthyläther des 2, 6-Dimethyloktanols



darstellt.

Katalytische Alkoholabspaltung.

Es wurden 14.4 g des ungesättigten Äthers (8 cm³ pro Stunde) bei 250° durchgeleitet und gaben eine Kondensat- ausbeute von 7.8 g (54%).

In einem zweiten Versuch erhielten wir aus 27 g des ungesättigten Äthers eine Kondensat- ausbeute von 18.2 g (67.5%).

Destillation der Kondensate.

I. 50—160°;

II. 160—200° (Hauptmenge 170—180°).

Fraktion I gab bei weiterer Reinigung in der Hauptsache eine von 78—80° siedende Flüssigkeit, die als Äthylalkohol er- kannt wurde.

Fraktion II wurde mehrmals destilliert und schließlich eine exakte Siedepunktsbestimmung vorgenommen, die einen Kp.₇₄₃ 173.1—176.2° (korr.) ergab¹⁰.

Verbrennung.

0.1509 g	Substanz	gaben	0.1463 g	H ₂ O,	entsprechend	10.85% H
0.1509 g	„	„	0.4923 g	CO ₂ ,	„	88.98% C
0.1466 g	„	„	0.1434 g	H ₂ O,	„	10.94% H
0.1466 g	„	„	0.4782 g	CO ₂ ,	„	88.98% C.

Ber. für C₁₀H₁₄: H 10.52, C 89.48%.

¹⁰ Zymol Kp._{749.5} 175.4—175.5°, BEILSTEIN V, S. 421 (SCHIFF, Ann. 220. S. 94); RICHTER und WOLFF, Ber. D. ch. G. 63, S. 1721: Zymol. Kp.₇₆₀ 177.5°.

Molekulargewichtsbestimmung nach BECKMANN.

0.1675 *g* Substanz gaben in 13.23 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 0.470°, entsprechend $M = 137.4$.

0.5485 *g* Substanz gaben in 13.23 *g* Benzol eine Gefrierpunktserniedrigung von 1.531°, entsprechend $M = 138.1$.

Ber. für $C_{10}H_{14}$: $M = 134.1$.

Bromaddition.

0.1980 *g* Substanz addierten in Chloroform 0.12 *g* Brom.

Ber. für $C_{10}H_{14}$: 0.236 *g* pro Doppelbindung.

0.3428 *g* Substanz addierten in Chloroform 0.13 *g* Brom.

Ber. für $C_{10}H_{14}$: 0.4086 *g* pro Doppelbindung.

Der Kohlenwasserstoff verbraucht demnach Brom; die aufgenommene Menge Brom ist indessen so gering, daß die Anwesenheit einer Doppelbindung (außerhalb des Ringes) auszuschließen ist.

Sieht man von dieser geringen Bromaufnahme ab, so kann die durch die Alkoholabspaltung gebildete Substanz als *p*-Cymol bezeichnet werden.
